

HYDROGEN AS A RENEWABLE SOURCE - INDUSTRIAL PRODUCTION AND USE

Kamen Seymenliyski and Silvija Letskovska
Burgas Free University

Abstract: *This paper shows the results of a study of the possibilities of the system electrolysers - a fuel cell for the production and storage of energy. Results were obtained for the efficiency of the system.*

Keywords: *fuel cells, electrolyser, hydrogen.*

ВОДОРОДЪТ КАТО ВЪЗОБНОВЯЕМ ИЗТОЧНИК - ПРОМИШЛЕН ДОБИВ И УПОТРЕБА

доц. д-р Камен Сейменлийски и доц. д-р Силвия Лецковска
Бургаски Свободен Университет

I. Въведение

Един от актуалните въпроси на нашето време е свързан с нарастващото потребление на енергия. Природните източници се изчерпват, увеличава се средната продължителност на живота и населението на планетата нараства. На преден план стои и въпросът за замърсяването на околната среда при използване на конвенционалните горива. Всичко това налага търсенето на нови възможности за добив на енергия—по-екологични от една страна и икономически ефективни—от друга. Една от възможностите в това направление е използването на водорода като чисто гориво. Изгаряне му не е съпроводено с отделянето на въглероден диоксид, който е и основната причина за парниковия ефект и глобалното затопляне на планетата. Единственият продукт при изгарянето на водорода е водата. Концепцията за екологично чиста водородна енергетика е от средата на 70-те на 20-ти век като естествена реакция на човечеството по отношение на опасността от надвисналата екологична катастрофа, ограничеността на световните запаси на природни горива и световната енергийна криза през тези години. Така през 1974 г е създадена Международната асоциация по водородна енергетика (MABE) със седалище Флорида, САЩ. През 80-те г. на 20-ти век концепцията за водородна енергетика е напълно разработена и детайлизирана, разработена е и структурата и. Тя включва:

- Производство на водорода от вода с използване на възобновяеми източници на енергия (слънце, вятър, енергия от морските приливи, биомаса и др.);
- Транспортиране и съхранение на водорода;
- Използване на водорода в промишлеността, в транспорта (наземен, въздушен, воден и подводен, в бита);
- Проблеми на надежността на материалите и безопасност на водородните енергетични системи.

Частичното навлизане на водородната енергетика в практиката повлича със себе си сериозни структурни изменения в икономиката като цяло. В тази връзка все повече се налага използването на понятието «водородна икономика». В края на 90-те години в света стартират редица крупни международни и национални програми за научно-технически разработки по водородни технологии, топлинни елементи, възобновяеми източници на енергия и ред други направления с крайна цел реализация на концепцията за водородни енерготехнологични системи. Освен държавни и неправителствени организации в областта на водородните технологии се инвестира и от други структури, главно от крупните автомобилни компании.

Например в САЩ най-мощна е програмата на Департамента по енергетика (DOE) «Водород, горивни елементи и технологии на инфраструктурата», приета през 1999 г. Основна мотивация е намаляване на зависимостта от внос на нефт, две трети от който е за автотранспорта. Показателно е, че финансирането и координацията на проектите е съвместно с DOE и автомобилните компании DaimlerChrysler Corp., Ford Motor Co. и General Motors Corp. Фактическият бюджет за водородни разработки е 92 мил. долара. за 2003 г., 147.2 - за 2004 и 172.8 - за 2005 г. Развитието на водородната енергетика в САЩ е разработено за период от четири етапа.

В Япония работата е насочена по създаване на инфраструктура и широко внедряване както на стационарни енергоустановки на база горивни клетки, така и автотранспорт на водородно гориво и горивни клетки. Планира се до 2030 г. броят автомобили на горивни клетки да е 15 милиона.

Програмата за преход на страните от ЕС към водородна икономика е разчетена за 50 години (2000÷2050 г.), финансирането е от фонда на ЕС на конкурсна основа. През 2003 г. са отделени 1 млн. евро за водородни проекти и 1 млн. евро за проекти по горивни клетки, за периода 2005÷2015 г. са предвидени 2.8 млрд. евро. Броят автомобили на водород до 2020 г. трябва да е два милиона. За страните от северна Европа има редица водородни програми на ЕС и редица собствени национални и

междудържавни водородни програми. В Норвегия тези разработки се финансират от Съвета по изследвания в енергетиката (Nordisk energiforsking).

Планираният бюджет в рамките на водородните програми е 7-14 млн. долара за 2010÷2014 г. Държавното финансиране е 50%, останалото е от промишлени и бизнес-структури. Работата е ориентирана главно към производство на водород, съхранение и разпределение, а също създаване на автономни енергосистеми на база възобновяеми източници на енергия.

Китай е втори в света (след САЩ) производител на водород, в Китай са усвоени на промишлено ниво нови технологии. Общите инвестиции на държавата по отношение на водорода и горивните клетки сега са около 290-460 мил. долара.

В реализацията на концепцията на водородната енергетика активно участват Канада, Австралия, Нова Зеландия, Бразилия, Индия и др.

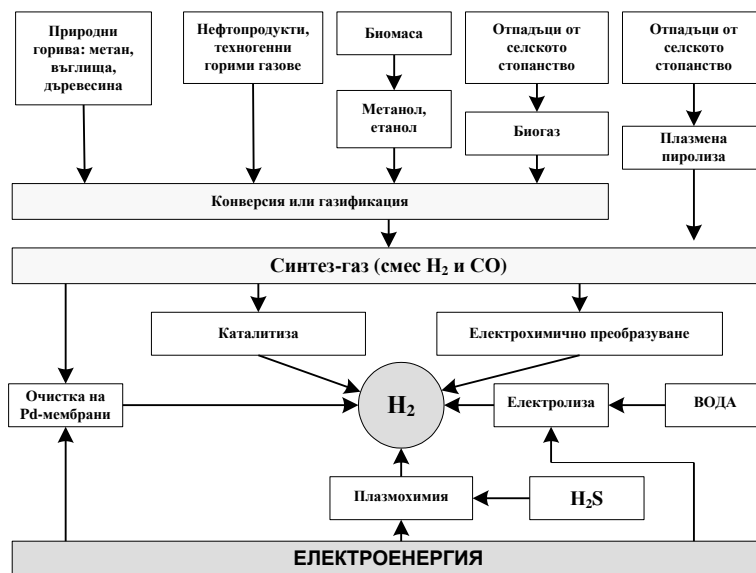
В България е създадено Сдружение Българско водородно общество (БГ Н2 Общество). БГ Н2 Общество е национално дружество с основна цел въвеждането на “Зелената енергия” в Република България чрез внедряването на върховите за световната наука водородни технологии както и адаптирането им в образователната система.

БГ Н2 Общество е между-университетски изследователски център, обединяващ: Химико-технологичен и Металургичен Университет (ХТМУ), Софийски университет “Св.Климент Охридски” – Химически факултет (СУ-ХФ), Минно-геоложки университет “Св. Иван Рилски” (МГУ) и Института по електрохимия и енергийни системи на Българската академия на науките (ИЕЕС-БАН).

Националната и международна стратегия на БГ Н2 Общество е изграждане на изследователски център, който работи по основните направления на Националната програма за научни изследвания „Водородни технологии – Водородна икономика”. Негови основни дейности са научни изследвания в следните области: горивни елементи, материали за водородната енергетика, разработване на съвременни методи за получаване на водород, методи за неговото съхранение и транспорт както и утилизацията му. БГ Н2 Общество чрез Центъра по водородни технологии обучава магистри и докторанти по специалността „Водородни технологии”. БГ Н2 Общество е национално дружество и е признато в Европейската комисия (ЕК) като изпълнител на редица проекти [2].

II. Водородни технологии. Възможности при използване на горивни клетки.

Възможностите на технологиите за получаване на водород са показани на Фиг. 1.

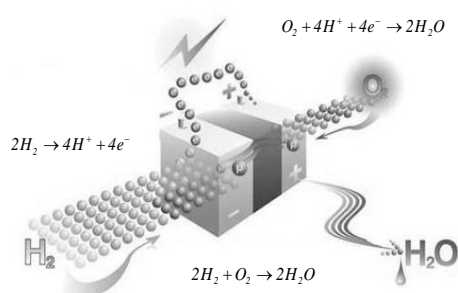


Фиг. 1

Един от начините за използване на водорода като енергиен източник е горивната клетка. Горивната клетка (ГК) е електрохимичен източник на ток, в който се осъществява пряко превръщане на енергията на горивото и окислителя, непрекъснато подавани на електродите в електрическа енергия. При водородната горивна клетка в анода постъпва водород, изпълняващ ролята на гориво, а на катода – кислород, или най-често въздух (Фиг. 2). Подпомогнат от катализатор, молекулярният водород първоначално се дисоциира върху електродната повърхност на два водородни атома. Отдавайки електрон, водородните атоми се превръщат в катиони (протони). За да достигнат до катода, получените

електрони и протони изминават различен път. Протоните преминават през мембраната, а електроните се улавят от външната верига на клетката. От страната на катода – катализатор, протоните заедно с част от електроните и кислорода формират отпадния продукт (водна пара или чиста вода).

ГК с протоно-обменна мембрана има мембрана, импрегнирана от двете страни с метални частици, най-често от платина. Мембраната пропуска само протоните, които достигат катода. Електроните са принудени да преминат по външната електрическа верига, доставяйки енергия. Тези горивни клетки бързо достигат максималната си работна мощност и генерират ток с голяма плътност – 2A/cm² [1]. Имат голяма динамичност – след включване веднага преминават в режим на номинална мощност - от няколко микровата до стотици вата. Това ги прави приложими в превозните средства, мобилните телефони и преносимите компютри. Напоследък се правят композитни протонообменни мембрани на база на по-евтини материали. Основно се ползват полимерни мембрани (Nafion[®]). Тези материали са технологични, но протонната проводимост на мембраните е малка, за това не са пригодни за нормални условия – стайна температура и влажност. Поради това се търсят варианти за производство на по-скъпи полимерни мембрани с добра протонна проводимост и работа при стайна температура и влажност. Изследванията показват, че полимерни материали от типа полиефиркетони, полисулфони, полиимида са особено подходящи, т.к. имат висока химическа якост, термична устойчивост, добри механични характеристики и много варианти на химичните си структури.



Фиг. 2

При ГК с протонообменната мембрана (РЕМ- "твърд полимер") се провеждат водородни йони (H⁺) от анода към катода (Фиг. 2).

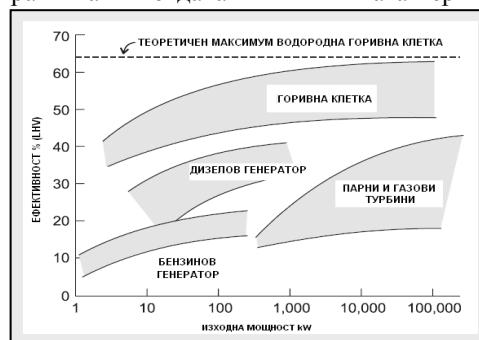
Предимствата на РЕМ горивни клетки са: толерантни са към въглероден диоксид. В резултат на това РЕМ горивните клетки могат да използват въздуха като оксидант; работят при ниски температури. Това опростява избора на материали и спомага за бързо стартиране и увеличава безопасността; използват сух електролит. Не се използва корозионен електролит. Чистата вода намалява проблемите с корозията и подобрява безопасността; работят при ниско налягане, което повишава безопасността; компактни и здрави са;

имат сравнително прост механичен дизайн и използват устойчиви конструктивни материали [3, 4].

Недостатъците са: могат да понесат само около 50 милионни части въглероден окис; могат да понесат само няколко ppm от общите серни съединения; нуждаят се от реагент за овлажняване на газа. Овлажняването е енергоемко и увеличава сложността на системата. Използването на вода, за да се овлажняват газовете ограничава работната температура на горивната клетка до по-малка от точката на кипене на водата и поради това намалява потенциала за когенерационни приложения; използват скъп катализатор платина; използват скъпа мембрана. По този начин горивната клетка произвежда вода, която се натрупва в катода. Водата трябва постоянно да бъдат премахвана, за да се улесни понататъшната реакция.

Един от параметрите, характеризиращ работата на ГК, е коефициентът на полезно действие. За ГК се дефинират два вида коефициенти на полезно действие: η - термодинамичен (идеален) и реален. Под идеален се разбира отношението на максималната работа, която се получава в устройството към енталпията (топлинна функция) на реакцията. Реалният η се дефинира като отношение на напрежението U към средната ЕДС - $E_{ср} = \eta \cdot U_{ср}$. Тъй като работата в ГК е във вид на електричество, тя може да се представи като произведение на ЕДС (равновесно напрежение) и количеството електричество, преминало през веригата: $A = q \cdot E$ (q-заряд на електрона). На практика ГК отдават във външната верига по-малко енергия от тази, съответстваща на теоретичната ЕДС.

Ефективността на горивните клетки е често изтъквана като една от най-важните характеристики на технологията. Въпреки че това е вярно по принцип, трябва да се направи разграничение между ефективността на клетка и ефективността на система за горивни клетки. Ефективността на клетката често означава действителна ефективност на електрохимичната реакция. Размерът на освободената енергия, когато водород и кислород се свържат с образуване на вода е количествено "енталпията на реакцията" (ΔH). Тази стойност се измерва експериментално. За реална горивна клетка типичните напрежения са между 0,5 и 0,6 V при нормални

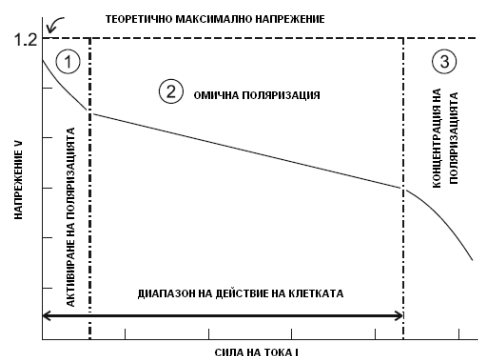


Фиг. 3

експлоатационни натоварвания и може да достигнат 1,1 V в открити условия. Електрохимичната ефективност е обикновено между 40 и 50% на празен ход, достигайки 90%. Единична горивна клетка може да функционира само ако е предвиден съгъстен въздух под налягане и водород и се промива с охладител. Практически системите с горивни клетки се нуждаят от допълнително оборудване за регулиране на потока от газ и течност, смазване, от управление на електрическа мощност и контролиране на процеса. Характеристиките на ефективността на горивните клетки, в сравнение с други системи за генериране на енергия са показани на Фигура 3.

В идеални условия теоретичната оптимална горивна клетка с напрежение от 1,2 V ще се реализира за всички работни токове. В действителност горивните клетки постигат най-високото си изходното напрежение при отворена верига (без натоварване) и напрежението спада с увеличаване на тока. Това е известно като поляризация и се представя с крива (Фиг. 4). Поляризационната крива характеризира изменението на напрежението като функция на тока. Токът от своя страна зависи от големината на електрическия товар минаващ през горивната клетка.

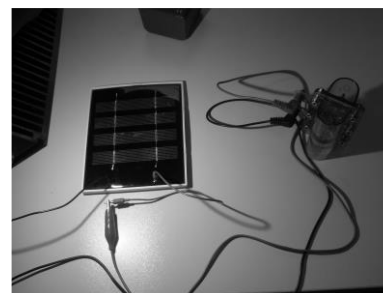
Всъщност поляризационната крива показва електрохимичната ефективност на горивната клетка при всеки работен ток, тъй като ефективността е съотношението на действителното напрежение от теоретичния максимум от 1,2 V. Има три основни фактора, оказващи влияние върху общата поляризация: активирана поляризация; омична поляризация (или поляризация на съпротивление); концентрация на поляризацията. Активирането на поляризацията е свързано с енергийната бариера, която трябва да бъде преодоляна, за да започне химична реакция между реагенти. При ниска консумация на ток, скоростта на предаване на електрони е малка и част от напрежението на електрода се губи, за да се компенсира липсата на електро-каталитична активност. Омичната поляризация възниква в резултат на съпротивителни загуби в клетката. Концентрационната поляризация възниква, когато реакциите на електрода са възпрепятствани. В този регион реагентите консумират с по-големи темпове, продуктът се натрупва в по-голям процент, отколкото може да бъде отстранен. В крайна сметка тези ефекти инхибират съвсем друга реакция и напрежението пада до нула. Формата на кривата на поляризация зависи от работната температура и налягане на стека. Като цяло, семейството на поляризационни криви могат да се получат за целия работен диапазон.



Фиг. 4

III. Акумулиращи свойства на системата електролизер - горивна клетка.

Освен за производство на електроенергия, ГК може да се използва за пряко акумулиране на енергия. Проблем при ВИЕ е, че производството на енергия е зависимо от метеорологичните условия и не може да се планира, или ако са планира на база прогнозни данни, не винаги това е точно. Това налага търсене на методи за съхранение на произведената излишна енергия и използването ѝ в подходящ момент. Една възможност за акумулиране на енергия е използването на системата електролизер - ГК. Задача на изследването е определяне на реалните параметри на процесите на акумулиране на енергия чрез водород. За целта бяха проведени експерименти с използване на соларно-водородна лабораторна система за производство на енергия (Фиг. 5). Те включваха определяне на времето за добиване на 15 ml водород при различни начални условия на осветеност на PV-панела. Резултатите от направените измервания са показани в Табл.1.



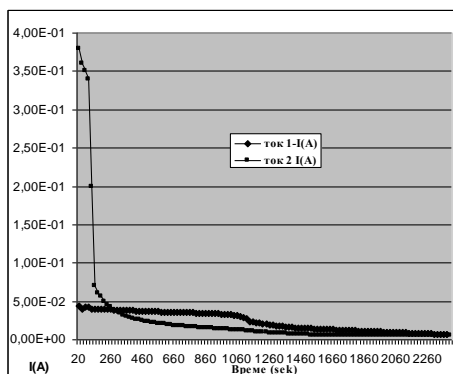
Фиг. 5.

№	Осветеност (Lux)	Време за зареждане (min)	Напрежение на PV-панела (V)
1	3500	200	1,9
2	5000	80	2,1
3	17600	60	2,1
4	45000	15	2,4

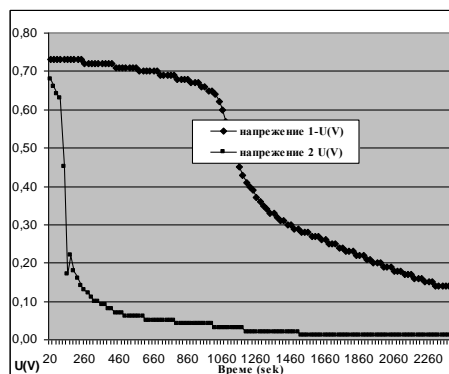
Таблица 1

Бяха проведени експерименти и за определяне на количеството електроенергия, изразходвано за получаване на водород при постоянно напрежение [1]. Част от получените резултати са показани на Фиг. 6. Видно е, че токът в началният момент на добив на водород е по-голям, а след шестата минута спада и запазва постоянна стойност до края на експеримента. Изследва се и процеса на получаване на електроенергия от преобразуването на натрупания водород при различни стойности на съпротивлението на товара. Част от получените резултати са показани на Фиг. 7, а-с.

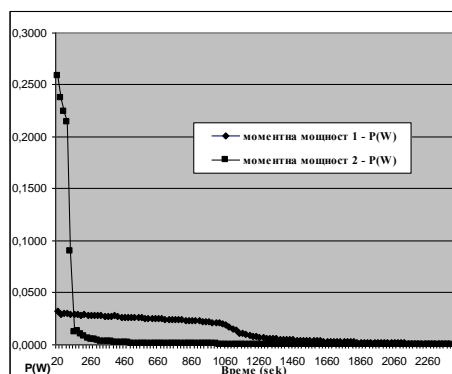
Фиг. 7



а



б



с

- а – Изменение на тока на консумация при съпротивление на товара 1Ω и 9.9Ω ;
- б - Изменение на напрежението при съпротивление на товара 1Ω и 9.9Ω ;
- с - Изменение на моментната мощност във времето за двата товара.

Заклучение

Получените резултати от гледна точка на акумулиране на енергия показват, че реалният КПД на системата за производство и консумация на електроенергия е 12÷15%. Стойността му нараства при по-ниски стойности на консумация на ток от системата, т.е. при по-ниска мощност на консуматора.

Литература

1. <http://www.horizonfuelcell.com>
2. <http://bgh2society.org>
3. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2006
4. Петрий О. А., Левин Э. Е., Водородаккумулирующие материалы в электрохимических системах, Рос. хим. ж. об-ва им. Д. И. Менделеева, 2006, т. L, № 6